

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 mars 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/021704 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 8/06

F-92100 Boulogne Billancourt (FR). ASSOCIATION  
POUR LA RECHERCHE ET LE DEVELOPPE-  
MENT DES METHODES ET PROCESSUS INDUS-  
TRIELS-A.R.M.I.N.E.S. [FR/FR]; 60, boulevard Saint  
Michel, F-75006 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/03013

(22) Date de dépôt international :  
5 septembre 2002 (05.09.2002)

(72) Inventeurs; et

(25) Langue de dépôt :  
français

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BOUD-  
JEMAA, Fabien [FR/FR]; 2, rue Appel du 18.06.1940,  
F-92800 Puteaux (FR). ROUVEYRE, Luc [FR/FR]; 21  
rue Baratte Cholet, 94100 St-Maur des Fosses (FR). GAR-  
NIT, Sadok [FR/FR]; 6, avenue G. Clémenceau, F-06220  
Vallauris (FR). METKEMEIJER, Rudolf [FR/FR]; 69,  
avenue G. Clémenceau, F-06220 Vallauris (FR).

(26) Langue de publication :  
français

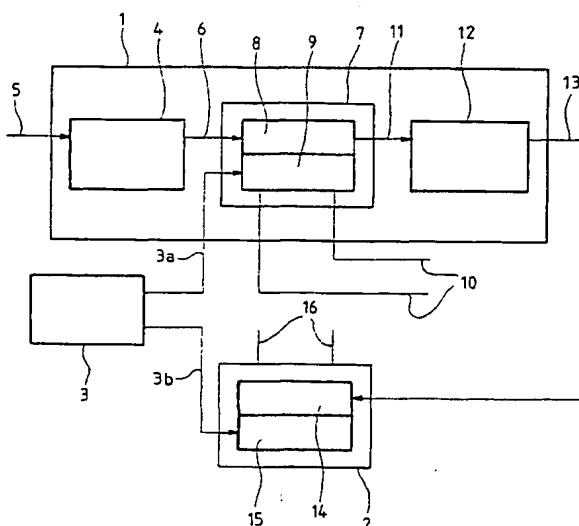
(74) Mandataire : SROUR, Elie; Renault Technocentre,  
S.0267 - TCR AVA 056, 1, avenue du Golf, F-78288  
Guyancourt (FR).

(30) Données relatives à la priorité :  
01/11484 5 septembre 2001 (05.09.2001) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR SUPPLYING HYDROGEN TO A FUEL CELL AND THE USE THEREOF FOR  
ELECTRIC VEHICLE TRACTION

(54) Titre : DISPOSITIF ET PROCEDE D'ALIMENTATION EN HYDROGÈNE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE ET UTILI-  
SATION POUR LA TRACTION ELECTRIQUE D'UN VÉHICULE



WO 03/021704 A2

(57) Abstract: The invention relates to a device that is used to supply a gas mixture (13) comprising hydrogen and carbon monoxide at a concentration not exceeding 100 ppm to a main fuel cell (2) which is supplied with air. The inventive device comprises a reformer (4), which is used to convert a fuel (5) into a gas mixture (6) comprising carbon monoxide and hydrogen, and a purification device (12) which is intended to diminish the concentration of carbon monoxide in the gas mixture and which is connected to an anode inlet (14) of the main fuel cell (2). The invention is characterised in that the supply device also comprises an auxiliary fuel cell (7) which is supplied with air and which receives the carbon monoxide produced by the reformer (4) so as to convert part of the chemical energy of said carbon monoxide into electrical energy.

[Suite sur la page suivante]

B 1



(81) **États désignés (national)** : CA, JP, US.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(84) **États désignés (régional)** : brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un dispositif d'alimentation en un mélange gazeux 13 comportant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à une teneur n'excédant pas 100 ppm d'une pile à combustible principale 2 alimentée en air, comprenant un reformeur 4 destiné à convertir un carburant 5 en un mélange gazeux 6 comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, un dispositif de purification 12 destiné à diminuer la teneur en monoxyde de carbone du mélange gazeux et relié à une entrée d'anode 14 de la pile à combustible principale 2, caractérisé en ce que le dispositif d'alimentation comprend en outre une pile à combustible auxiliaire 7 alimentée en air et recevant du monoxyde de carbone produit par le reformeur 4, de façon à convertir une partie de l'énergie chimique du monoxyde de carbone en énergie électrique.

Dispositif et procédé d'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible et utilisation pour la traction électrique d'un véhicule

5

La présente invention concerne un dispositif d'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible, utilisée notamment pour la traction électrique d'un véhicule automobile, et concerne plus 10 particulièrement les piles à combustible de type PEM (pile à électrolyte polymère).

La pile à combustible apparaît de plus en plus comme le convertisseur d'énergie le plus propre et le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en une énergie directement utilisable sous 15 forme électrique et thermique.

Son principe de fonctionnement est simple : il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique :  $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ . Cette réaction s'opère au sein 20 d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte : c'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

Le combustible alimentant l'anode pour la réaction électrochimique étant l'hydrogène, deux solutions s'offrent à 25 l'utilisateur. Une première solution est de stocker l'hydrogène près de la pile et de le consommer au fur et à mesure. Mais cela pose aujourd'hui de nombreux problèmes comme le mode de fabrication de l'hydrogène, son coût économique et environnemental, son mode de stockage, ou encore sa sécurité d'utilisation. Une deuxième solution 30 consiste à produire de l'hydrogène à partir d'un carburant hydrogéné, comme un alcool ou un hydrocarbure. Le système permettant la transformation du carburant en hydrogène est appelé processeur d'hydrogène. Il utilise traditionnellement plusieurs étapes de procédé pouvant être chimiques ou physiques. Le processeur est principalement

5 constitué d'un premier étage de reformage qui assure la conversion du carburant en un mélange H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Cette étape est directement suivie par une purification destinée à réduire le taux de monoxyde de carbone, en raison de son caractère hautement toxique pour l'homme et pour la pile à combustible.

Toutefois, ces processeurs d'hydrogène ont l'inconvénient d'être encombrants et chers.

10 La présente invention propose un dispositif d'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible remédiant à ces inconvénients.

15 En particulier, la présente invention propose un dispositif d'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible présentant un étage de purification en moins, ce qui simplifie la gestion thermique du processeur d'hydrogène. En outre, le dispositif revalorise le monoxyde de carbone issu du reformage en le convertissant en énergie électrique, ce qui augmente le rendement de la pile à combustible.

20 Le dispositif selon l'invention pour l'alimentation en un mélange gazeux comportant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à une teneur n'excédant pas 100 ppm d'une pile à combustible principale alimentée en air, comprend un reformeur destiné à convertir un carburant en un mélange gazeux comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, et un dispositif de purification destiné à diminuer la teneur en monoxyde de carbone du mélange gazeux et relié à une entrée d'anode de la pile à combustible principale. Le dispositif d'alimentation comprend en outre une pile à combustible auxiliaire 25 alimentée en air et recevant du monoxyde de carbone produit par le reformeur, de façon à convertir une partie de l'énergie chimique du monoxyde de carbone en énergie électrique.

30 Selon une mise en œuvre préférentielle du dispositif de l'invention, la pile à combustible principale est une pile à électrolyte polymère (pile PEM), tandis que la pile à combustible auxiliaire est une pile à combustible à oxyde solide (pile SOFC).

La pile à combustible auxiliaire peut comporter avantageusement une électrode assurant une oxydation du monoxyde de carbone plus rapide que celle de l'hydrogène.

Selon le dispositif de l'invention, le dispositif de purification est relié à la pile à combustible auxiliaire et à la pile à combustible principale.

5 Selon le dispositif de l'invention, la pile à combustible auxiliaire est reliée à un circuit électrique d'alimentation auxiliaire et la pile à combustible principale est reliée à un circuit électrique principal. Le circuit électrique d'alimentation auxiliaire peut alimenter en électricité un module d'alimentation en air de la pile à combustible principale et de la pile à combustible auxiliaire.

10 Selon une variante de l'invention, le dispositif d'alimentation de la pile à combustible principale comprend en outre une membrane de perméation gazeuse destinée à séparer l'hydrogène des autres gaz, reliée au reformeur, au dispositif de purification, et à la pile à combustible auxiliaire, et montée de façon que l'hydrogène ainsi 15 séparé soit amené dans le dispositif de purification et que les autres gaz, dont le monoxyde de carbone, soient amenés dans la pile à combustible auxiliaire.

20 Selon une autre variante de l'invention, la pile à combustible auxiliaire est branchée électriquement en parallèle avec la pile à combustible principale, et une interface électrique destinée à alimenter en électricité un circuit électrique principal est reliée aux deux piles.

25 L'invention concerne également un procédé d'alimentation en un mélange gazeux comportant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à une teneur n'excédant pas 100 ppm d'une pile à combustible principale, comprenant une étape de reformage destinée à convertir un carburant en un mélange gazeux comprenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, ainsi qu'une étape de purification destinée à diminuer la teneur en monoxyde de carbone du mélange gazeux. Le 30 procédé de l'invention comporte en outre une étape de conversion d'une partie de l'énergie chimique du monoxyde de carbone issu du reformeur en énergie électrique.

Selon le procédé de l'invention, la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est assurée grâce à une pile à combustible auxiliaire.

L'invention concerne également l'utilisation pour la traction électrique d'un véhicule d'une pile à combustible alimentée par un des dispositifs déjà mentionnés.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée de différents modes de mise en œuvre nullement limitatifs du dispositif de l'invention et illustrés par les figures 1 à 4 sur lesquelles :

- la figure 1 illustre un dispositif d'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible selon un premier mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2 illustre une variante du premier mode de réalisation dans laquelle la pile à combustible principale est branchée électriquement en parallèle avec la pile à combustible auxiliaire ;
- la figure 3 illustre un dispositif selon un deuxième mode de réalisation de l'invention dans lequel une membrane de perméation gazeuse est intercalée entre le reformeur et le dispositif de purification, et ;
- la figure 4 illustre une variante du deuxième mode de réalisation dans laquelle la pile à combustible principale est branchée électriquement en parallèle avec la pile à combustible auxiliaire.

La figure 1 montre un processeur d'hydrogène 1 relié à une pile à combustible principale 2, et un dispositif d'alimentation en air 3.

Le processeur d'hydrogène 1 comporte un reformeur 4, dans lequel entre un carburant 5. Le reformeur 4 assure la transformation du carburant 5 en un mélange gazeux 6 contenant H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>O. Ce mélange gazeux 6 est amené à l'anode 8 d'une pile à combustible auxiliaire 7, composée de cette anode 8 et d'une cathode 9.

La pile à combustible auxiliaire 7 est destinée à consommer une partie du monoxyde de carbone issu du réformeur 4 et à convertir une partie de l'énergie chimique du monoxyde de carbone en énergie électrique. On utilise de préférence comme pile à combustible auxiliaire 7 une pile à combustible à oxyde solide, bien que d'autres types de piles soient envisageables.

Une pile à combustible permet d'oxyder le carburant au cours d'une réaction électrochimique exothermique. A l'anode 8 de la pile à combustible auxiliaire 7, alimentée par le mélange gazeux 6 issu du reformeur 4, les gaz H<sub>2</sub> et CO sont oxydés en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. L'anode 8 de la pile à combustible auxiliaire 7 peut contenir un catalyseur, comme le nickel. A la cathode 9, alimentée en air par le dispositif d'alimentation en air 3, et relié à cette cathode 9 par une canalisation 3a, l'oxygène de l'air est réduit. Préférentiellement, la pile à combustible auxiliaire 7 comporte une électrode assurant une oxydation du monoxyde de carbone plus rapide que celle de l'hydrogène.

L'électricité produite par la pile à combustible auxiliaire 7 est acheminée vers un circuit électrique d'alimentation auxiliaire 10, pouvant assurer notamment l'alimentation électrique du dispositif d'alimentation en air 3.

Le mélange gazeux 6 lors de son passage dans la pile à combustible auxiliaire 7 est transformé en un mélange gazeux 11 appauvri en monoxyde de carbone. Ainsi, en utilisant comme pile à combustible auxiliaire 7 une pile à combustible à oxyde solide, le taux de monoxyde de carbone est abaissé à 1%.

Le mélange gazeux 11 pénètre ensuite dans un dispositif de purification 12 destiné à diminuer encore la teneur en monoxyde de carbone du mélange gazeux 11. Le mélange gazeux 11 est ainsi transformé en un mélange gazeux 13 dont la teneur en monoxyde de carbone n'excède pas 100 ppm.

Le mélange gazeux 13 est acheminé vers l'anode 14 d'une pile à combustible principale 2 comportant cette anode 14 et une cathode 15. La cathode 15 est alimentée en air par le dispositif d'alimentation en air 3, relié à cette cathode 15 par la canalisation 3b. La pile à combustible principale 2 assure la conversion principale de l'énergie chimique du mélange gazeux 13 en énergie électrique qui est transférée à un circuit électrique principal 16.

De préférence, la pile à combustible principale 2 est une pile PEM. Cette pile, où l'électrolyte est de forme polymère, a une

température de fonctionnement d'environ 100°C, ce qui rend compatible son utilisation comme moyen embarqué de production de l'électricité. Bien entendu, d'autres types de piles sont envisageables.

La figure 2, sur laquelle les éléments identiques portent les mêmes références, montre une variante qui comporte les mêmes éléments principaux. Dans le dispositif de la figure 2, pour alimenter le circuit électrique principal 16, la pile à combustible auxiliaire 7 est cependant branchée électriquement en parallèle avec la pile à combustible principale 2 via une interface électronique 17 comportant par exemple des dispositifs onduleurs et un transformateur. Il n'y a plus de circuit électrique auxiliaire séparé. La totalité de l'énergie électrique produite est ainsi acheminée vers le circuit électrique principal 16.

Dans un deuxième mode de réalisation illustré sur la figure 3 où les éléments identiques portent les mêmes références, on a intercalé entre le reformeur 4 et le dispositif de purification 12 une membrane de perméation gazeuse 18 ayant une sélectivité prononcée pour l'hydrogène. Cette membrane de perméation gazeuse 18 permet de séparer le mélange gazeux 6 issu du reformeur 4 en un mélange gazeux 19 à forte teneur en hydrogène et en un mélange gazeux 20 contenant les autres gaz dont le monoxyde de carbone. Le mélange gazeux 19 à forte teneur en hydrogène est acheminé vers le dispositif de purification 12, tandis que le mélange gazeux 20 contenant les autres gaz dont le monoxyde de carbone est acheminé vers l'anode 8 de la pile à combustible auxiliaire 7. Le deuxième mode de réalisation est, pour le reste, identique au premier mode de réalisation illustré sur la figure 1.

Dans la variante illustrée sur la figure 4, on retrouve le dispositif illustré par la figure 3, mais cette fois, pour alimenter le circuit électrique principal 16, la pile à combustible auxiliaire 7 est branchée électriquement en parallèle avec la pile à combustible principale 2 via une interface électronique 17 du même type que celle utilisée dans la variante de la figure 2. Il n'y a plus de circuit

électrique auxiliaire séparé. La totalité de l'énergie électrique produite est ainsi acheminée vers le circuit électrique principal 16.

Les dispositifs d'alimentation d'une pile à combustible principale selon l'invention peuvent avantageusement être utilisés 5 pour la traction électrique de véhicules.

Ils peuvent également être utilisés pour les productions collectives et individuelles d'électricité, et notamment pour des co-générateurs électrique-thermique.

## REVENDICATIONS

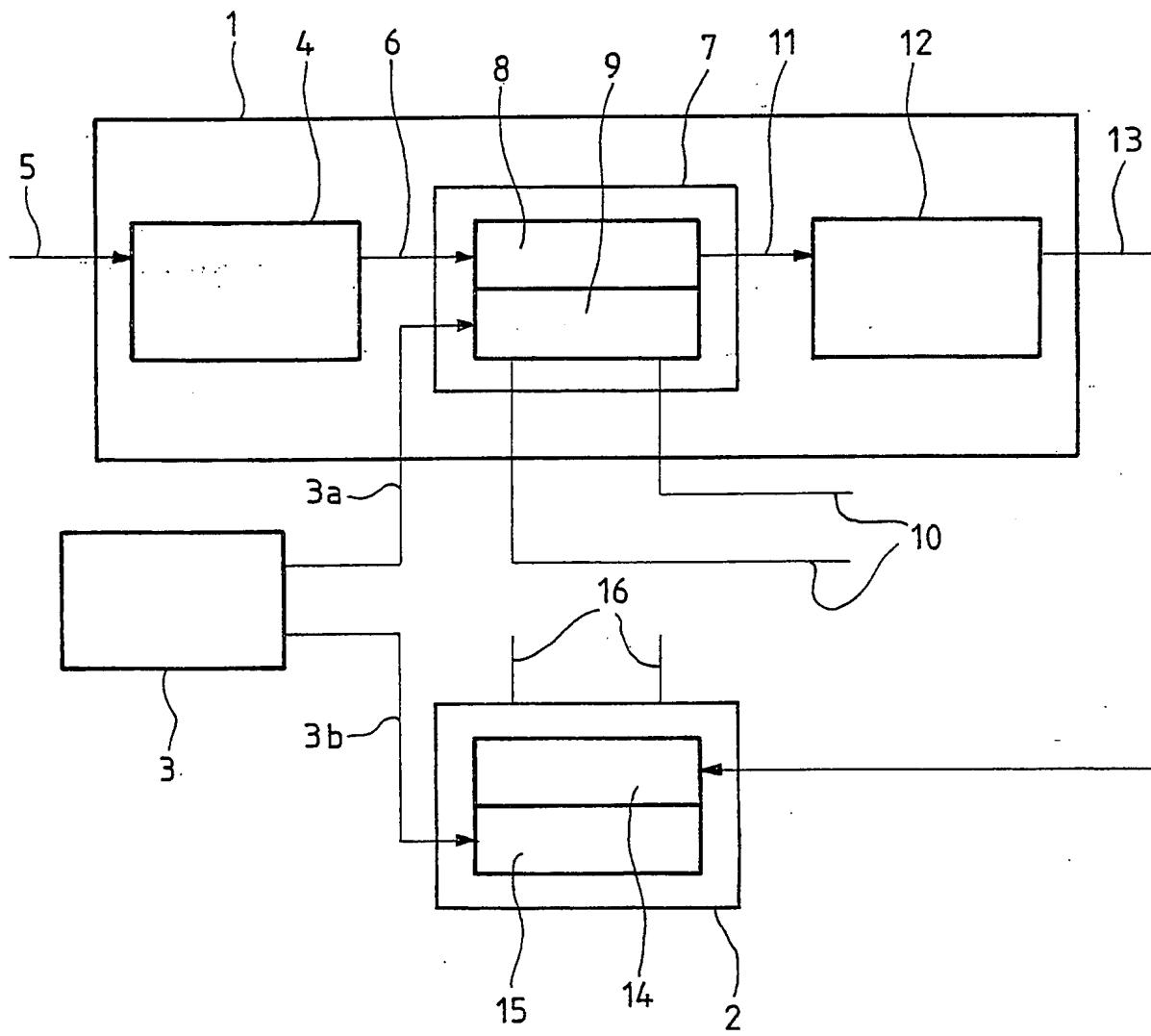
1. Dispositif d'alimentation en un mélange gazeux (13) comportant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à une teneur n'excédant pas 100 ppm d'une pile à combustible principale (2) alimentée en air, comprenant un reformeur (4) destiné à convertir un carburant (5) en un mélange gazeux (6) comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, un dispositif de purification (12) destiné à diminuer la teneur en monoxyde de carbone du mélange gazeux (11) et relié à une entrée d'anode (14) de la pile à combustible principale (2), caractérisé en ce que le dispositif d'alimentation comprend en outre une pile à combustible auxiliaire (7) alimentée en air et recevant du monoxyde de carbone produit par le reformeur (4), de façon à convertir une partie de l'énergie chimique du monoxyde de carbone en énergie électrique.  
5
2. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pile à combustible principale (2) est une pile PEM.  
10
3. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pile à combustible auxiliaire (7) est une pile à combustible à oxyde solide.  
15
4. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pile à combustible auxiliaire (7) comporte une électrode assurant une oxydation du monoxyde de carbone plus rapide que celle de l'hydrogène.  
20
5. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif de  
25
- 30

- purification (12) est relié à la pile à combustible auxiliaire (7) et à la pile à combustible principale (2).
- 5 6. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pile à combustible auxiliaire (7) est reliée à un circuit électrique d'alimentation auxiliaire (10), la pile à combustible principale (2) étant reliée à un circuit électrique principal (16).
- 10 7. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon la revendication 6, caractérisé en ce que le circuit électrique d'alimentation auxiliaire (10) alimente en électricité un module d'alimentation en air (3) de la pile à combustible principale (2) et de la pile à combustible auxiliaire (7).
- 15 8. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une membrane de perméation gazeuse (18) destinée à séparer l'hydrogène des autres gaz, reliée au reformeur (4), au dispositif de purification (12), et à la pile à combustible auxiliaire (7), et montée de façon que l'hydrogène ainsi séparé soit amené dans le dispositif de purification (12) et que les autres gaz, dont le monoxyde de carbone, soient amenés dans la pile à combustible auxiliaire (7).
- 20 9. Dispositif d'alimentation d'une pile à combustible principale (2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pile à combustible auxiliaire (7) est branchée électriquement en parallèle avec la pile à combustible principale (2), et qu'une interface électrique (17) destinée à alimenter en électricité un circuit électrique principal (16) est reliée aux deux piles.
- 25 10. Procédé d'alimentation en un mélange gazeux (13) comportant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à une

teneur n'excédant pas 100 ppm d'une pile à combustible principale (2), comprenant une étape de reformage destinée à convertir un carburant (5) en un mélange gazeux (6) comprenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, ainsi qu'une étape de purification destinée à diminuer la teneur en monoxyde de carbone du mélange gazeux (11), caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de conversion d'une partie de l'énergie chimique du monoxyde de carbone issu du reformeur (4) en énergie électrique.

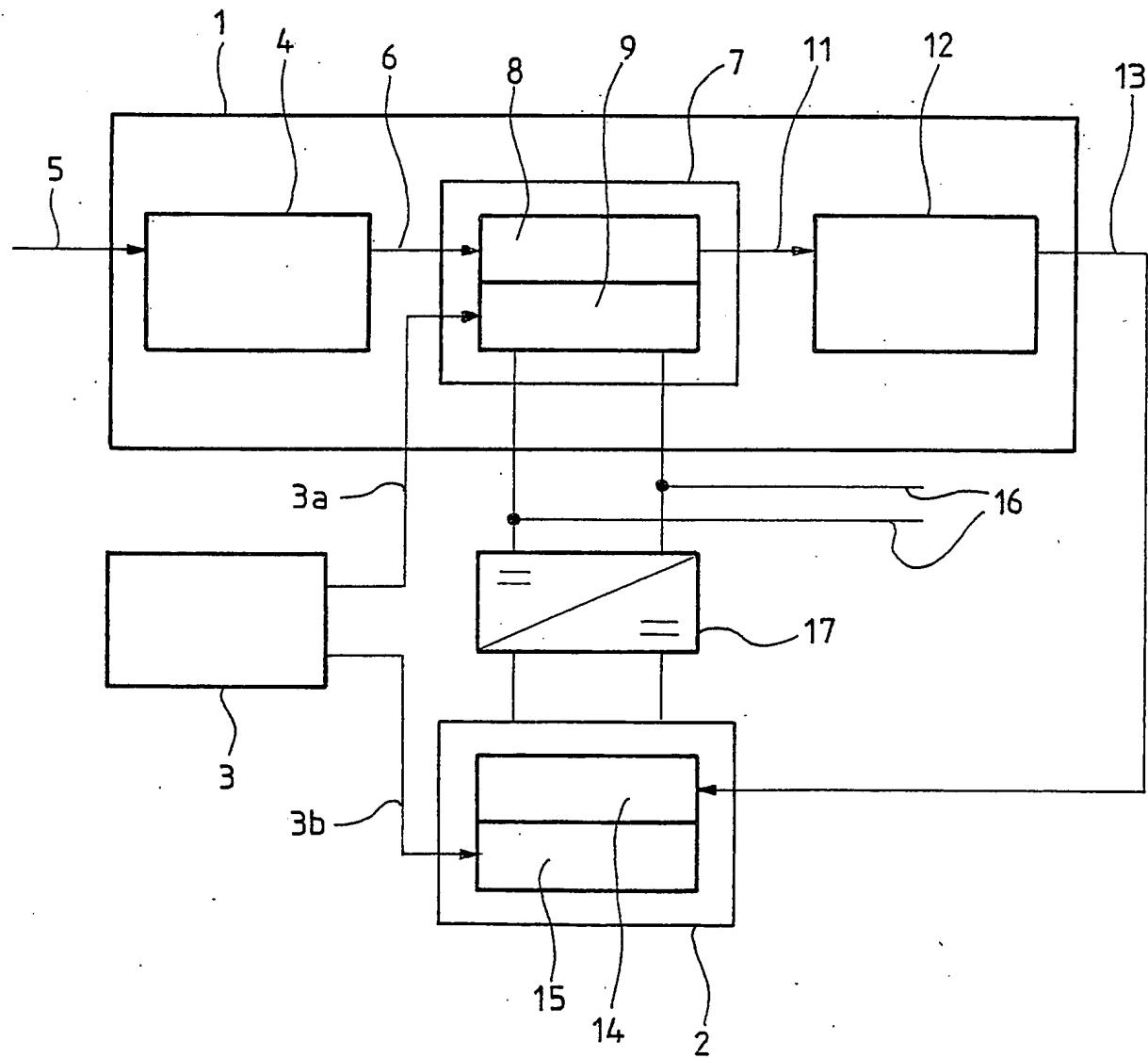
- 10 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est assurée grâce à une pile à combustible auxiliaire (7).
- 15 12. Utilisation pour la traction électrique d'un véhicule d'une pile à combustible alimentée par un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

1/4

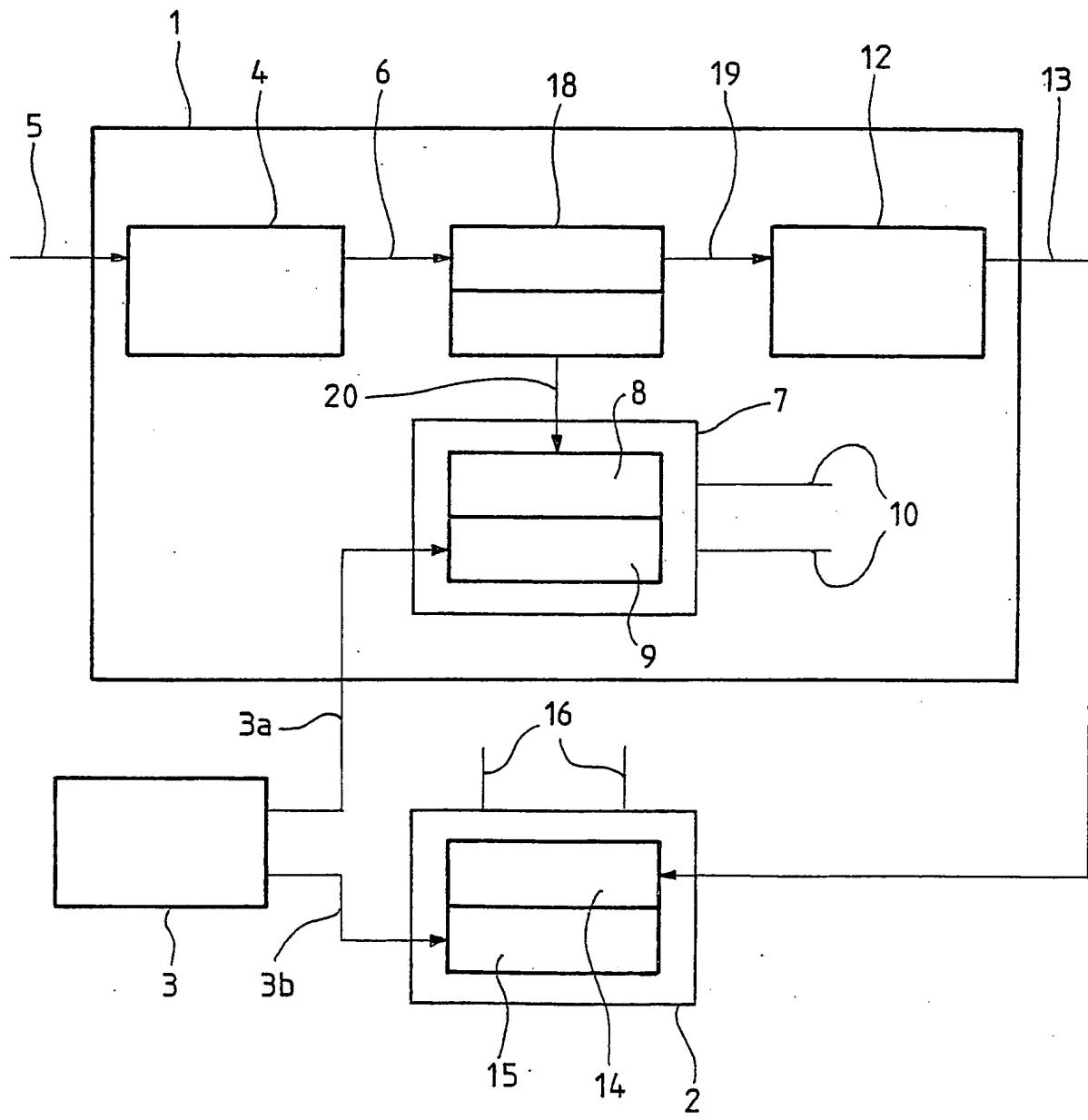
FIG\_1

2/4

## FIG\_2



3/4

FIG\_3

4/4

FIG\_4